QFL-1101 – Química Geral 1 - Estrutura - 2014

EXPERIÊNCIA 5 – ESPECTRO ATÔMICOS

I. OBJETIVOS

- Constatar a quantização da energia em sistemas atômicos através do espectro de emissão de linhas e determinar a constante de Rydberg através do espectro de linhas do hidrogênio.
- Observar a emissão atômica em tubos de descarga e verificar a influência de um campo magnético sobre os raios catódicos.
- Observar utilizando um espectroscópio simples, as principais linhas de emissão de alguns metais alcalinos e alcalino-terrosos, assim como do cobre. Determinar a composição de uma amostra desconhecida pelo seu espectro de emissão.

II. INTRODUÇÃO

A compreensão das propriedades dos elétrons em átomos e moléculas tem sido um grande desafio para a mente humana, pois, conceitos e leis desenvolvidas para sistemas de tamanho macroscópico têm sérias restrições de aplicação no universo atômico. Um exemplo interessante é o fato dos elétrons não colidirem com o núcleo atômico como seria de se esperar classicamente. Prova maior de que esse colapso não ocorre é a nossa própria existência e a do mundo material ao nosso redor. Outro exemplo, diretamente ligado com essa experiência, é o fato dos sistemas atômicos e moleculares existirem em estados bem definidos de energia e as transições nesses sistemas envolverem quantidades bem definidas de energia (quantização de energia), características de cada um deles.

Nesta experiência, estudando o espectro de emissão do átomo de hidrogênio, teremos a oportunidade de verificar experimentalmente aspectos da quantização da energia em sistemas atômicos e de determinar uma constante física fundamental, a constante de Rydberg.

III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Estudos pioneiros de Bunsen, Kirchhoff, Ångstrom, Balmer e outros, que remontam à década de 1860, levaram ao surgimento de uma técnica de investigação científica, a ***espectroscopia óptica***, que desempenhou e continua desempenhando um

papel muito importante no desenvolvimento de nossas concepções sobre as propriedades dos elétrons, átomos e moléculas.

Desde aquela época, já era conhecido que várias substâncias (p. ex., sal de cozinha) quando aquecidas numa chama ou quando submetidas a descargas elétricas no estado gasoso emitiam luz, que ao ser desdobrado por uma rede de difração mostra uma série de linhas ou raias que lhes são características. Isso pode ser usado para identificar os elementos. Por exemplo, o elemento hélio foi descoberto através da análise da luz emitida pelo sol, antes mesmo de ter sido descoberto na Terra. Uma ilustração desses espectros é mostrada na ***Figura 1***. Essa foi uma época em que os químicos estavam muito envolvidos no estudo da estrutura dos inúmeros compostos sintetizados. Assim, questões ligadas à natureza do átomo acabaram sendo deixadas em segundo plano por um período relativamente longo.

Apesar desse processo de emissão de luz por parte dos elementos não poder ser explicado pelos conhecimentos científicos da época, várias relações empíricas que permitiam prever com grande precisão as posições das linhas espectrais foram desenvolvidas. Por exemplo, a expressão de Balmer permite prever a posição das linhas no espectro do átomo de hidrogênio na região do visível:

$$\lambda = \frac{m^2}{m^2 - 2^2} \text{ x } 3645,6$$

Onde, m = 3, 4, 5, e λ é o comprimento de onda da luz expresso em Å (Ångstrom, 1 Å = 1,0 x 10^{-10} m).

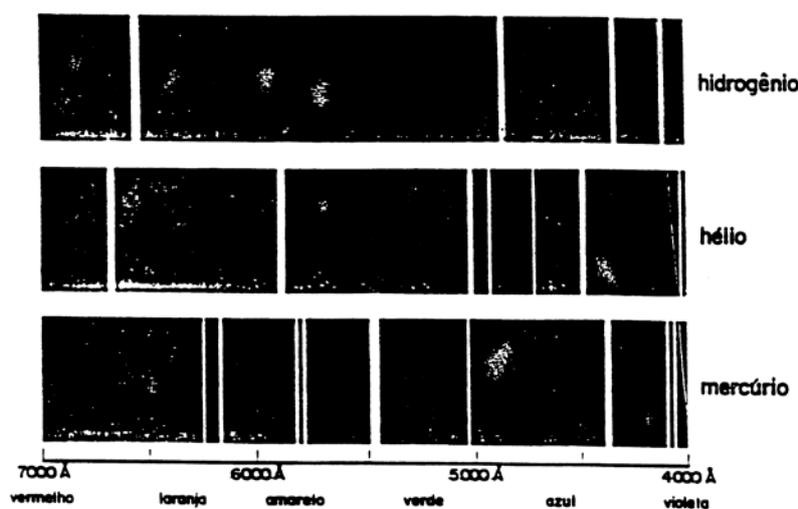



Figura 1 - Espectros de emissão: Cada elemento tem seu espectro característico e a análise espectral permite descobrir traços de um elemento em uma mistura pela determinação das suas linhas característica.

Essa preocupação em desvendar a natureza dos átomos passou a ser objeto de investigação, principalmente, dos físicos. As experiências de J.J. Thomson sobre a relação carga/massa do elétron, de R. Millikan sobre a carga do elétron e de E. Rutherford envolvendo a colisão de partículas α com lâminas muito delgadas de ouro, foram fundamentais para o desenvolvimento do modelo planetário do átomo. Nesse modelo, praticamente, toda a massa estava concentrada num núcleo muito pequeno carregado positivamente, rodeado por elétrons de carga negativa que se movimentavam ao redor do mesmo como os planetas ao redor do sol. O grande problema desse modelo era dar uma justificativa do porquê o elétron não colidia com o núcleo positivo, como seria de se esperar pelo modelo clássico.

A introdução do conceito de ***quantum de energia*** por Planck, em 1900, para explicar o fenômeno da radiação do corpo negro e o uso dessa mesma idéia de quantização por Einstein, em 1905, para racionalizar uma explicação para o efeito fotoelétrico forneceu elementos importantes para que Bohr, em 1911, apresentasse uma teoria que explicasse o modelo planetário para o átomo de hidrogênio. Básico na sua proposta foi a extensão do conceito de quantização para o momento angular do elétron, hipótese essa que levou à previsão de órbitas com raios bem definidos e a estados eletrônicos com energias também bem definidas, conforme as equações:

$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_o h^2}{m_e e^2} \times n^2 \qquad E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_o^2 h^2} \times \frac{1}{n^2}, \qquad n = 1, 2, 3, ...$$

onde, m_e (9,11 x 10^{-31} kg) é a massa do elétron, e (1,60 x 10^{-19} C) é a carga do elétron, h (6,63 x 10^{-34} J s) é a constante de Planck, e ε_o (8,85 x 10^{-12} F/m) a constante de permissividade.

Implícito nessas equações está o fato de que a excitação de um elétron de um estado com energia $\mathbf{E_n}$ para um outro com energia $\mathbf{E_m}$ envolverá uma quantidade de energia que será proporcional aos valores que os números inteiros ***n*** e ***m*** possam assumir. Admitindo que tanto no processo de absorção como no de emissão de luz há o envolvimento de uma quantidade discreta de energia luminosa (fóton) dada por $h\nu$, podemos escrever:

$$\Delta E = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_o^2 h^2}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) = h\nu = hc\frac{1}{\lambda}$$

Supondo-se que n = 2 e rearranjando-se a equação acima, obtemos a relação de Balmer:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_o^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \Rightarrow \quad \lambda = \frac{m^2}{m^2 - 2^2} \text{ x } \frac{32\varepsilon^2 h^2}{m_e e^4}$$

onde, c é velocidade da luz, R_H é a constante de Rydberg, e as demais constantes têm seus significados usuais. Note que o número de onda $\bar{\nu}$ é uma forma muito comum de expressar diferenças de energia (em cm^{-1}) em espectroscopia.

Deve-se enfatizar, contudo, que o modelo de Bohr era válido apenas para o átomo de hidrogênio e íons com apenas um único elétron, mas mesmo assim não era capaz de explicar as diferentes intensidades das linhas espectrais. Uma explicação satisfatória para ambos, espectro e intensidade, só se tornou viável cerca de dezesseis anos mais tarde com o surgimento da teoria quântica. Nesse modelo, a quantização de energia surge naturalmente da resolução das equações diferenciais, sendo encontrados os mesmos valores para os níveis de energia do átomo de hidrogênio.

O elétron no átomo de hidrogênio é ainda capaz de sofrer outras transições de maior energia (série de Lyman) e outras de menor energia (séries de Paschen, Brackett, Pfund) que as correspondentes transições na série de Balmer. Expressões quantitativas para essas diferenças de energia podem ser obtidas considerando-se n igual a 1, 3, 4, e 5, respectivamente, na equação acima para ΔE.

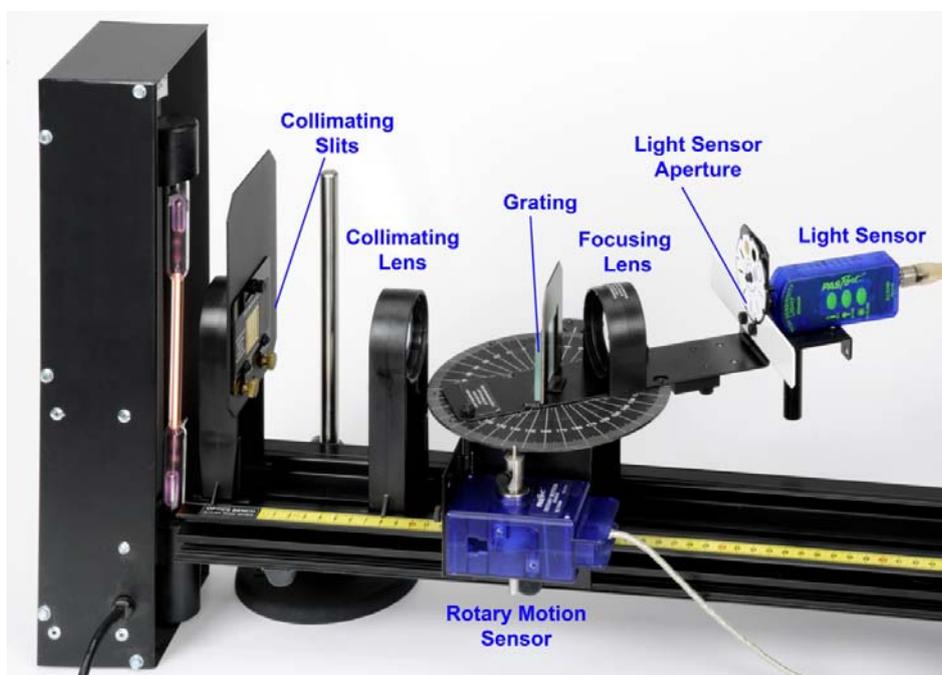
IV. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

IV.1 Experiência com tubos de descarga (Demonstração).

Conecte um tubo de descarga contendo ar a um sistema de vácuo. Após a estabilização do vácuo, ligue a fonte de tensão e observe a emissão de luz resultante.

Aproxime com cuidado um ímã ao tubo e verifique o que ocorre.

IV.2 Obtenção dos Espectros Atômicos (Demonstração)

Um esquema da aparelhagem que será utilizada é mostrado abaixo.

Parte A: Construção da curva de calibração do sistema óptico utilizando uma lâmpada de mercúrio.

Usando uma lâmpada de mercúrio para a qual os comprimentos de onda para várias de suas linhas já são conhecidos por outro procedimento experimental, serão determinados os ângulos de difração associados aos comprimentos de onda correspondentes às várias linhas (raias). Os ângulos de difração determinados experimentalmente serão utilizados para construir um ***gráfico de calibração do comprimento de onda (λ) versus o ângulo de difração (θ).***

Observe as linhas que são produzidas pela difração da luz da lâmpada de mercúrio sobre o anteparo branco localizado abaixo da abertura do sensor de luz (*light sensor*

aperture). Para visualizar melhor as linhas coloque um pedaço de papel branco na frente do sensor.

Utilizando fendas de colimação 3 (*collimating slit*), abertura do sensor de luz 1,0 mm e sensibilidade do sensor 0,1; posicione a abertura do sensor em uma das extremidades do conjunto de linhas antes do aparecimento da primeira linha da série.

Inicie a aquisição de dados no software correspondente e gire manualmente de forma lenta o sensor de luz de forma que a abertura do sensor de luz passe por todas as linhas do espectro. Verifique o resultado da intensidade de luz em função do ângulo de rotação.

Tabela I Linhas do espectro do mercúrio

Cor da linha do espectro do mercúrio	**λ (nm)**
amarela 1 (forte)	**579,07**
amarela 2 (forte)	**576,96**
verde (forte)	**546,07**
turquesa (fraca)	**491,60**
azul (forte)	**435,84**
violeta 1 (fraca)	**407,78**
violeta 2 (média)	**404,66**

Parte B:. Estudo do espectro do átomo de hidrogênio.

Substitua a lâmpada de mercúrio por uma lâmpada de vapor d'água (lâmpada de hidrogênio) e *repita o procedimento descrito para a lâmpada de mercúrio* utilizando agora fendas de colimação 5 (collimating slit), abertura do sensor de luz 1,5 mm e sensibilidade do sensor 0,1; posicione a abertura do sensor em uma das extremidades do. Verifique o resultado da intensidade de luz em função do ângulo de rotação.

Tabela II Linhas do espectro do hidrogênio e suas intensidades

Cor da linha do espectro do hidrogênio	**Intensidade**
vermelha	**Forte**
turquesa	**Forte**
azul	**Fraca**
violeta	**Muito fraca**

Parte C:. Estudo do espectro do átomo de hélio.

Substitua a lâmpada vapor d'água por uma lâmpada de hélio e repita o procedimento utilizado para a lâmpada de vapor d'águia. Verifique o resultado da intensidade de luz em função do ângulo de rotação.

Tabela III Linhas do espectro do hélio e suas intensidades

Cor da linha do espectro do hélio	Intensidade
Vermelha	**Média-Forte**
Amarela	**Forte**
Verde	**Fraca**
Azul	**Fraca**
Uv	**Fraca**

IV.3 Análise espectral dos testes de chama.

Verifique pelo visor do instrumento se a escala em nanômetros é visível. Caso não seja visível ou suficientemente nítida, movimente o anteparo branco que se encontra do lado oposto ao visor, até obter uma imagem satisfatória. Uma escala bem ajustada é a qual além da numeração e das subdivisões estarem nítidas não existe grande quantidade de luz ambiente interferindo no fundo de escala, ou seja, não existe efeito "arco-íris" considerável. Caso o fundo de escala apareça colorido, modifique a luz ambiente ou gire o espectrógrafo até que este efeito seja minimizado.

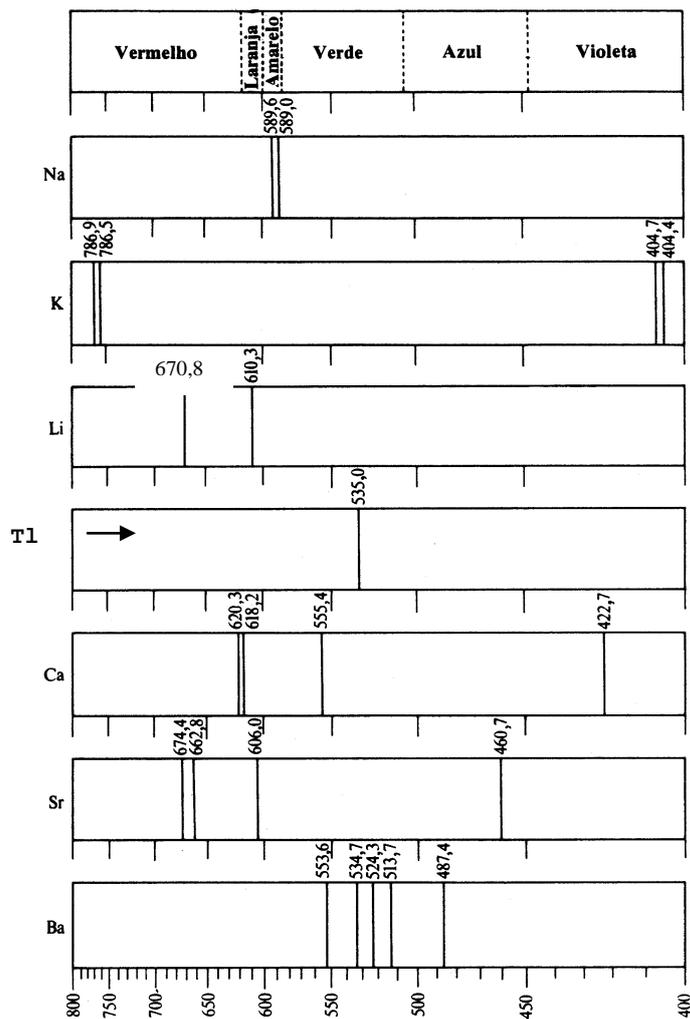
Coloque sobre um suporte com regulagem de altura um bico de Bünsen. Ligue o bico de Bünsen obtendo a chama não luminosa. Aproxime o bico de Bünsen do espectrógrafo de forma que a chama fique a cerca de 5 cm da objetiva. Ajuste também a altura do sistema, fazendo com que a parte superior da chama esteja alinhada com a fenda da objetiva.

Faça testes de chama utilizando soluções dos seguintes sais, na ordem indicada: NaCl, LiCl, KCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, e $CuCl_2$. Anote para cada cátion, os comprimentos de onda aproximados da luz emitida no teste de chama. Compare os resultados obtidos com as propriedades de emissão apresentadas abaixo. Após estes testes, faça um novo teste de chama de uma amostra desconhecida que contém dois dos sais previamente investigados. Observações: i- alguns sais apresentam um tempo de emissão na chama mais curto que outros, logo para estes sais, repita o teste até certificar-se da emissão

correta. ii- alguns sais apresentam várias linhas de emissão próximas, logo ao invés de linhas definidas são observadas faixas espectrais largas de emissão.

Comprimentos de onda das linhas de emissão.

Elemento	Descrição da linha	Comprimento de onda em nm
Sódio	Amarela, dupla	589,0, 589,6
Potássio	Vermelha, dupla	766,5, 769,9
	Violeta, dupla	404,4, 404,7
Lítio	Vermelha	670,8
	Laranja (fraca)	610,3
Tálio	Verde	535,0
Cálcio	Faixa laranja	618,2–620,3
	Verde amarelada	555,4
	Violeta (fraca)	422,7
Estrôncio	Faixa vermelha	674,4, 662,8
	Laranja	606,0
	Azul	460,7
Bário	Faixa verde	553,6, 534,7, 524,3, 513,7
	Azul (fraca)	487,4

Linhas de emissão.

V. BIBLIOGRAFIA

1. D. Cruz-Garritz, J. A. Chamizo e A. Garritz - Estructura Atômica: Um Enfoque Químico, Addison-Wesley Iberoamericana, 1991, cap. 2 e 3.

2. J.C. Kotz e K.F. Purcell – Chemistry and Chemical Reactivity, Saunders College Publ., 1987, p. 220 e 228.

3. P.W. Atkins e L. Jones– Chemistry, W.H. Freeman and Co., 1997, 3ª ed., cap. 7.

4. A. I. Vogel, *Química Analítica Qualitativa*, tradução da 5ª ed., Editora Mestre Jou, São Paulo, 1981, cap. II.